

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 546**

51 Int. Cl.:

<b>C04B 26/08</b>	(2006.01)
<b>C04B 26/28</b>	(2006.01)
<b>C08J 3/21</b>	(2006.01)
<b>C08J 3/22</b>	(2006.01)
<b>H01G 11/32</b>	(2013.01)
<b>H01B 1/24</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/62</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/136</b>	(2010.01)
<b>H01M 4/58</b>	(2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2011 PCT/FR2011/050588**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO11117530**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2011 E 11715586 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2550699**

54 Título: **Mezcla madre de cargas conductoras carbonosas para formulaciones líquidas, especialmente en las baterías de iones de litio**

30 Prioridad:

**23.09.2010 FR 1057669**  
**23.03.2010 FR 1052091**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.09.2017**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)**  
**420, rue d'Estienne d'Orves**  
**92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**NICOLAS, SERGE;**  
**KORZHENKO, ALEXANDER;**  
**MERCERON, AMÉLIE;**  
**HAVEL, MICKAEL y**  
**LECOMTE, YVAN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 632 546 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Mezcla madre de cargas conductoras carbonosas para formulaciones líquidas, especialmente en las baterías de iones de litio

5 La presente invención se refiere a una mezcla madre que contiene cargas conductoras carbonosas, tales como los nanotubos de carbono, así como a su método de preparación y a la utilización de esta mezcla madre para la fabricación de componentes de baterías de iones de litio y de supercondensadores, y más generalmente para integrar los nanotubos de carbono en formulaciones líquidas de base acuosa u orgánica.

10 Una batería de iones de litio comprende al menos un electrodo negativo o ánodo acoplado a un colector de corriente de cobre, un electrodo positivo o cátodo acoplado con un colector de corriente de aluminio, un separador, y un electrolito. El electrolito está constituido por una sal de litio, generalmente hexafluorofosfato de litio, mezclado con un disolvente que es una mezcla de carbonatos orgánicos, seleccionados para optimizar el transporte y la disociación de los iones. Una constante dieléctrica elevada favorece la disociación de los iones, y, por lo tanto, el número de iones disponibles en un volumen dado, mientras que una viscosidad débil es favorable a la difusión iónica que desempeña un papel esencial, entre otros parámetros, en las velocidades de carga y descarga del sistema electroquímico.

15 Un electrodo comprende generalmente al menos un colector de corriente sobre el cual está depositado un material composite que está constituido por: un material denominado activo porque presenta una actividad electroquímica con respecto al litio, un polímero que desempeña el papel de aglutinante y que generalmente es un copolímero de fluoruro de vinilideno para el electrodo positivo y aglutinantes de base acuosa, del tipo de carboximetilcelulosa o de látex de estireno-butadieno, para el electrodo negativo, más un aditivo conductor electrónico, que generalmente es negro de carbón super P o negro de acetileno.

20 Durante la carga, el litio se inserta en el material activo de electrodo negativo (ánodo) y su concentración se mantiene constante en el disolvente mediante la desintercalación de una cantidad equivalente del material activo de electrodo positivo (cátodo). La inserción en el electrodo negativo se traduce en una reducción del litio y es necesario por lo tanto aportar, a través de un circuito exterior, los electrones a este electrodo, procedentes del electrodo positivo. En la descarga, tienen lugar las reacciones inversas.

25 Se ha demostrado en estudios precedentes que el hecho de sustituir el negro de carbón o el negro de acetileno por nanotubos de carbono (NTC), o bien añadir los nanotubos de carbono a dichos aditivos conductores, presenta numerosas ventajas: aumento de la conductividad eléctrica, mejor integración alrededor de las partículas de materia activa, buenas propiedades mecánicas intrínsecas, capacidad para formar una red eléctrica mejor conectada en la masa del electrodo y entre el colector metálico y la materia activa, buen mantenimiento de la capacidad de reciclaje en el material composite de electrodo...

30 A título de ejemplo, K. Sheem et al. (J. Power Sources, 158, (2006), 1425) muestran que los nanotubos de carbono al 5 % en peso con respecto a los materiales de electrodo pueden aportar un mejor comportamiento en el reciclaje que el negro de carbón Super P, con  $\text{LiCoO}_2$  como material de cátodo. En cuanto a W. Guoping et al. (Solid State Ionics 179 (2008) 263-268), estos autores describen un mejor comportamiento de la capacidad de reciclaje y en función de la densidad de corriente de un cátodo  $\text{LiCoO}_2$  cuando el electrodo contiene 3 % en peso de nanotubos de carbono en lugar de 3 % en peso de negro de acetileno o de nanofibras.

35 Sin embargo, la introducción de los nanotubos de carbono en las formulaciones de los materiales que constituyen los electrodos todavía plantea de todos modos algunos puntos negativos que necesitan ser mejorados.

40 Cuando la dispersión de los nanotubos de carbono, NTC, se realiza directamente en las formulaciones líquidas (sobre todo en las bases de disolventes orgánicos), se produce una fuerte viscosificación de la dispersión y una débil estabilidad de dicha dispersión. Para superar este inconveniente, se recurre a mezcladores de bolas, molinos y mezcladores con fuerte cizallamiento. Sin embargo, la tasa de NTC susceptibles de ser introducidos en las formulaciones líquidas se limita a 1-2 %. Estas dificultades limitan el uso práctico de los NTC en las formulaciones de los materiales que constituyen los electrodos debido a la agregación de los NTC a causa de su estructura muy enmarañada.

45 Además, desde un punto de vista toxicológico, los NTC se presentan generalmente en forma de granos de polvo aglomerados cuyas dimensiones medias son del orden de unas centenas de micras. Las diferencias de dimensiones, de forma y de propiedades físicas hacen que las propiedades toxicológicas de los polvos de NTC no sean aún perfectamente conocidas. Sería por lo tanto preferible poder trabajar con los NTC en forma sólida aglomerada de tamaño macroscópico.

50 A este respecto, el documento US2004/0160156 describe un método de preparación de un electrodo para batería a partir de una mezcla madre, bajo la forma de gránulos compuestos de NTC y de una resina que sirve de aglutinante, a la que se añade una suspensión de material activo de electrodo.

55

- En este documento, la resina está presente en gran cantidad en el seno de la mezcla madre, puesto que los nanotubos de carbono están presentes en proporciones que van de 5 a 20 partes en peso para 100 partes en peso de resina. Este alto nivel de aglutinante es problemático para el formulador de materiales de electrodos que quiere usar mezclas madres "universales" en composiciones predefinidas sin generar limitaciones de formulación, en particular sin limitar la elección del aglutinante utilizado en estas composiciones.
- Por lo tanto, sería ventajoso para el formulador disponer de mezclas madres listas para el uso que se puedan utilizar directamente en una diversidad de formulaciones para la fabricación de electrodos (barnices, tintas, películas, etc.) con el fin de aumentar la conductividad eléctrica de los mismos.
- Ahora bien, el solicitante ha descubierto que esta necesidad podía satisfacerse preparando una mezcla madre de nanotubos de carbono en forma sólida aglomerada que contenía una tasa de aglutinante del mismo orden de magnitud que la de los NTC. También ha puesto a punto un procedimiento de fabricación de esta mezcla madre, que permite una dispersión eficaz y homogénea de los nanotubos de carbono en el seno de la mezcla madre y alrededor del material activo de electrodo. Finalmente, queda claro para el solicitante que esta mezcla madre podía ser utilizada para integrar los nanotubos de carbono en otras formulaciones líquidas.
- El documento EP 2 081 244 describe una composición a base de nanotubos de carbono, de un disolvente y de un aglutinante, pero que no se presenta en forma sólida aglomerada, ya que está destinada a ser pulverizada sobre una capa de material activo de electrodo, y no a ser empleada como mezcla madre para diluir en una composición de electrodo.
- También queda claro para el solicitante que esta invención se podía aplicar igualmente a otras cargas conductoras carbonosas aparte de los nanotubos y, en particular, a las nanofibras de carbono y al negro de carbón, que son igualmente susceptibles de causar problemas de seguridad debido a su carácter pulverulento y a su aptitud para generar finos en los talleres de fabricación.
- Las nanofibras de carbono son, como los nanotubos de carbono, nanofilamentos producidos por deposición química en fase de vapor (o CVD) a partir de una fuente carbonosa que se descompone sobre un catalizador que comprende un metal de transición (Fe, Ni, Co, Cu), en presencia de hidrógeno, a temperaturas de 500 a 1200 °C. Sin embargo, estas dos cargas carbonosas se diferencian por su estructura (I. MARTIN-GULLON et al., Carbon 44 (2006) 1572-1580). En efecto, los nanotubos de carbono están constituidos por una o varias hojas de grafeno enrolladas de manera concéntrica alrededor del eje de la fibra para formar un cilindro que tiene un diámetro de 10 a 100 nm. Por el contrario, las nanofibras de carbono se componen de zonas gráficas más o menos organizadas (o apilamientos turboestráticos) cuyos planos están inclinados con ángulos variables con respecto al eje de la fibra. Estos apilamientos pueden tomar la forma de plaquetas, de espinas de pescado o de cazoletas apiladas para formar estructuras que tienen un diámetro que varía generalmente de 100 nm a 500 nm o más. Además, el negro de carbón es un material carbonoso coloidal fabricado industrialmente por combustión incompleta de productos petroleros pesados, que se presenta en la forma de esferas de carbono y de agregados de estas esferas y cuyas dimensiones están comprendidas generalmente entre 10 y 1000 nm.
- El documento de patente japonesa JP 10 255844 describe la fabricación de una batería cuyo electrodo positivo se realiza por medio de una mezcla madre que contiene un material conductor seleccionado entre el negro de humo, el negro de acetileno y el grafito.
- El documento FR 1 307 346 describe la preparación de mezclas madres que contienen caucho, negro de carbón y eventualmente un plastificante o un aceite de carga. Esta mezcla madre se presenta en forma líquida, y no contiene más que una débil cantidad de negro de carbón con respecto al peso total de la mezcla madre. No se utiliza más que después de la evaporación del disolvente.
- La presente invención se refiere, por lo tanto, según un primer aspecto, a una mezcla madre en forma sólida aglomerada que comprende:
- a) nanofibras y/o nanotubos de carbono cuya tasa está comprendida entre 15 % y 40 % en peso, preferiblemente entre 20 % y 35 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla madre;
  - b) al menos un disolvente;
  - c) al menos un aglutinante polimérico, que representa de 1 % a 40 % en peso, preferiblemente de 2 % a 30 % en peso con respecto al peso total de la mezcla madre.
- En el resto de esta descripción, con el fin de simplificar, se designa por "carga conductora carbonosa" una carga que comprende al menos un elemento del grupo formado por nanotubos y nanofibras de carbono o una mezcla de estos en todas las proporciones.
- La relación másica de aglutinante/carga conductora carbonosa es con preferencia inferior a 2.

Los nanotubos de carbono que entran en la composición de la mezcla madre según la invención pueden ser del tipo de una sola pared, de doble pared o de múltiples paredes. Los nanotubos de doble pared pueden ser preparados especialmente como se describe por FLAHAUT et al en Chem. Com. (2003), 1442. Los nanotubos de paredes múltiples pueden ser preparados a su vez como se describe en el documento WO 03/02456.

- 5 Los nanotubos tienen normalmente un diámetro medio que varía de 0,1 a 100 nm, con preferencia de 0,4 a 50 nm, y mejor de 1 a 30 nm, incluso de 10 a 15 nm, y ventajosamente una longitud de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ . Su relación longitud/diámetro es preferiblemente superior a 10 y más a menudo superior a 100. Su superficie específica está comprendida, por ejemplo, entre 100 y 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , ventajosamente entre 200 y 300  $\text{m}^2/\text{g}$  y su densidad aparente puede estar especialmente comprendida entre 0,05 y 0,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  y más preferiblemente entre 0,1 y 0,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Los nanotubos de múltiples paredes pueden comprender, por ejemplo, de 5 a 15 hojas (o paredes) y más preferiblemente de 7 a 10 hojas. Estos nanotubos pueden ser tratados o no.

Un ejemplo de nanotubos de carbono brutos está especialmente disponible en el comercio procedente de la compañía Arkema bajo el nombre comercial Graphistrength® C100.

- 15 Estos nanotubos pueden ser purificados y/o tratados (por ejemplo, oxidados) y/o molidos y/o funcionalizados, antes de su aplicación en el procedimiento según la invención.

- 20 La molienda de los nanotubos puede ser efectuada especialmente en frío o en caliente y puede ser realizada según las técnicas conocidas empleadas en aparatos tales como molinos de bolas, de martillos, de muelas, de cuchillos, de chorro de gas o cualquier otro sistema de molienda susceptible de reducir el tamaño de la red enmarañada de nanotubos. Se prefiere que esta etapa de molienda se realice según una técnica de molienda por chorro de gas y, en particular, en un molino de chorro de aire.

- 25 La purificación de los nanotubos brutos o molidos se puede realizar mediante lavado con ayuda de una solución de ácido sulfúrico, de manera que se libren de eventuales impurezas minerales y metálicas residuales, como por ejemplo el hierro, procedente de su procedimiento de preparación. La relación ponderal de los nanotubos al ácido sulfúrico puede estar especialmente comprendida entre 1:2 y 1:3. La operación de purificación también se puede realizar a una temperatura que va de 90 a 120  $^{\circ}\text{C}$ , por ejemplo, durante un período de 5 a 10 horas. Esta operación puede ir seguida ventajosamente de etapas de aclarado con agua y de secado de los nanotubos purificados. Los nanotubos se pueden purificar alternativamente por tratamiento térmico a alta temperatura, típicamente superior a 1000  $^{\circ}\text{C}$ .

- 30 La oxidación de los nanotubos se realiza ventajosamente poniéndolos en contacto con una solución de hipoclorito de sodio que contiene de 0,5 a 15 % en peso de NaOCl y preferiblemente de 1 a 10 % en peso de NaOCl, por ejemplo en una relación ponderal de los nanotubos al hipoclorito de sodio comprendida entre 1:0,1 y 1:1. La oxidación se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura inferior a 60  $^{\circ}\text{C}$  y preferiblemente a temperatura ambiente, durante un período que oscila desde algunos minutos a 24 horas. Esta operación de oxidación puede ir seguida ventajosamente por etapas de filtración y/o centrifugación, lavado y secado de los nanotubos oxidados.

- 35 La funcionalización de los nanotubos se puede realizar mediante el injerto de motivos reactivos tales como los monómeros vinílicos en la superficie de los nanotubos. El material constitutivo de los nanotubos se utiliza como iniciador de polimerización radicalaria después de haber sido sometido a un tratamiento térmico a más de 900  $^{\circ}\text{C}$ , en un medio anhidro y desprovisto de oxígeno, que está destinado a eliminar los grupos oxigenados de su superficie. Es así posible polimerizar el metacrilato de metilo o el metacrilato de hidroxietilo en la superficie de nanotubos de carbono con vistas a facilitar especialmente su dispersión en PVDF o en poliamidas.

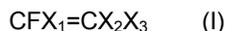
- 40 Se utilizan con preferencia en la presente invención, los nanotubos brutos eventualmente molidos, es decir los nanotubos que no están ni oxidados ni purificados ni funcionalizados y que no han sufrido ningún otro tratamiento químico y/o térmico.

- 45 Además, se prefieren utilizar las nanofibras de carbono que tienen un diámetro de 100 a 200 nm, por ejemplo, de aproximadamente 150 nm (VGCF® de SHOWA DENKO), y ventajosamente con una longitud de 100 a 200  $\mu\text{m}$ .

- 50 El aglutinante polimérico utilizado en la presente invención se selecciona ventajosamente del grupo constituido por los polisacáridos, polisacáridos modificados, poliéteres, poliésteres, polímeros acrílicos, policarbonatos, poliiminas, poliamidas, poliacrilamidas, poliuretanos, poliepóxidos, polifosfacenos, polisulfonas, polímeros halogenados, cauchos naturales, elastómeros funcionalizados o no, especialmente los elastómeros a base de estireno, butadieno y/o isopreno, y sus mezclas. Estos aglutinantes poliméricos se pueden utilizar en forma sólida o en forma de solución o de dispersión líquida (tipo látex) o incluso en forma de solución supercrítica. Se prefiere utilizar un aglutinante polimérico en forma de solución.

- 55 De forma preferida, para uso en la fabricación de un electrodo, el aglutinante polimérico se selecciona del grupo constituido por los polímeros halogenados, y de forma aún más preferida entre los polímeros fluorados definidos especialmente de la siguiente forma:

(i) aquellos que comprenden al menos 50 % molar de al menos un monómero de la fórmula (I):



donde  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  representan independientemente un átomo de hidrógeno o de halógeno (en particular de flúor o de cloro), tales como el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), preferiblemente en la forma  $\alpha$ , el poli(trifluoroetileno) (PVF3), el politetrafluoroetileno (PTFE), los copolímeros de fluoruro de vinilideno, ya sea con hexafluoropropileno (HFP), ya sea con trifluoroetileno (VF3), ya sea con tetrafluoroetileno (TFE) o ya sea con clorotrifluoroetileno (CTFE), los copolímeros de fluoroetileno/propileno (FEP), los copolímeros de etileno ya sea con fluoroetileno/propileno (FEP), ya sea con tetrafluoroetileno (TFE) o ya sea con clorotrifluoroetileno (CTFE);

(ii) aquellos que comprenden al menos 50 % molar de al menos un monómero de la fórmula (II):



donde R representa un radical alquilo perhalogenado (en particular perfluorado), tales como el perfluoropropil vinil éter (PPVE), el perfluoroetil vinil éter (PEVE) y los copolímeros de etileno con el perfluorometil vinil éter (PMVE).

Cuando se destina a ser integrada en formulaciones en medio acuoso, la mezcla madre según la invención contiene ventajosamente, como aglutinante, al menos un polisacárido modificado tal como una celulosa modificada, en particular la carboximetilcelulosa. Esta se puede presentar en forma de solución acuosa o en forma sólida o incluso en forma de dispersión líquida.

El disolvente utilizado en la presente invención puede ser un disolvente orgánico o agua o mezclas de los mismos en todas las proporciones. Se pueden citar entre los disolventes orgánicos la N-metil-pirrolidona (NMP), el dimetilsulfóxido (DMSO), la dimetilformamida (DMF), las cetonas, los acetatos, los furanos, los carbonatos de alquilo, los alcoholes y las mezclas de los mismos. La NMP, el DMSO y la DMF son preferidos para utilización en la presente invención.

La cantidad de disolvente presente en la mezcla madre oscila de 20 a 84 % en peso, más preferiblemente de 50 a 75 % en peso y mejor de 60 a 75 % en peso con respecto al peso total de la mezcla madre, siempre que el conjunto de los constituyentes de la mezcla madre represente el 100 %.

La mezcla madre según la invención contiene así ventajosamente: de 20 a 30 % en peso de nanotubos de carbono, de 2 a 5 % en peso de resina PVDF y de 65 a 75 % en peso de NMP. Un ejemplo de una mezcla madre de este tipo es la que contiene: 25 % en peso de nanotubos de carbono, 4 % en peso de PVDF y 71 % en peso de NMP, disponible en forma de gránulos, que está comercializada especialmente por la compañía ARKEMA bajo la denominación comercial CM19-25.

Según un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de dicha mezcla madre que comprende:

- (i) la disolución de un polvo del polímero aglutinante en el disolvente, para formar una solución;
- (ii) la mezcla de dicha solución con nanofibras y/o nanotubos de carbono en un dispositivo de formulación;
- (iii) el amasado de dicha mezcla.

La preparación de la mezcla madre se realiza así en tres etapas sucesivas.

Un modo de realización de la etapa i) consiste en disolver el polvo del polímero aglutinante en el disolvente agitando la solución formada de este modo en un intervalo de tiempo comprendido entre 30 minutos y 2 horas a una temperatura comprendida entre 0 °C y 100 °C, con preferencia entre 20 °C y 60 °C.

Un modo de realización de la etapa ii) consiste en introducir en una amasadora o dispositivo de formulación las cargas conductoras carbonosas y la solución de polímero procedente de la etapa i) a una temperatura de introducción comprendida entre 10 °C y 90 °C.

Las cargas conductoras carbonosas y la solución de polímero se pueden mezclar antes de ser introducidas en la amasadora. En este caso, las cargas conductoras carbonosas y la solución de polímero se introducen simultáneamente en la misma zona de alimentación de la amasadora, en particular de tipo BUSS®. En el caso en que la mezcla de cargas conductoras carbonosas con la solución de polímero se efectúe después de la introducción en la amasadora, las cargas conductoras carbonosas y la solución de polímero se introducen sucesivamente en la misma zona de alimentación de la mezcladora o bien en dos zonas de alimentación distintas.

Un modo de realización de la etapa iii) consiste en proceder al amasado de la mezcla a través de la formulación, ventajosamente con ayuda de una extrusora de doble tornillo co-rotativa o contra-rotativa o con ayuda de una co-amasadora (especialmente de tipo BUSS®) que comprende un rotor provisto de aletas adaptadas para cooperar con los dientes montados en un estator. El amasado se puede realizar a una temperatura comprendida con preferencia entre 20 °C y 90 °C.

5 Los dispositivos de formulación son bien conocidos por los expertos en la técnica y generalmente comprenden medios de alimentación, especialmente al menos una tolva para los materiales pulverulentos y/o al menos una bomba de inyección para los materiales líquidos; medios de amasado con alto cizallamiento, por ejemplo, una extrusora de doble tornillo co-rotativa o contra-rotativa o una co-amasadora que comprende habitualmente un tornillo sin fin dispuesto en una vaina (tubo) de calefacción; un cabezal de salida que da su forma al material saliente; y medios de refrigeración, con aire o con ayuda de un circuito de agua, del material. Este se encuentra generalmente en forma de junco que sale de modo continuo del dispositivo y que puede ser cortado o puesto en forma de gránulos. Sin embargo, se pueden obtener otras formas adaptando una boquilla de la forma deseada sobre el canal de salida.

10 Son ejemplos de co-amasadoras utilizables según la invención las co-amasadoras BUSS® MDK 46 y las de la serie BUSS® MKS o MX, comercializadas por la compañía BUSS AG, que están todas constituidas por un eje de tornillo provisto de aletas, dispuesto en una vaina de calefacción eventualmente constituida de varias partes y cuya pared interior está provista de dientes de amasado adaptados para cooperar con las aletas para producir un cizallamiento del material amasado. El eje se pone en rotación y se provee de un movimiento de oscilación en la dirección axial, mediante un motor. Estas co-amasadoras pueden estar equipadas con un sistema de fabricación de gránulos, adaptados por ejemplo a su orificio de salida, que puede estar constituido por un tornillo de extrusión.

15 Las co-amasadoras utilizables según la invención tienen preferiblemente una relación de tornillo L/D (longitud/diámetro) que va de 7 a 22, por ejemplo, de 10 a 20, mientras que las extrusoras co-rotativas tienen ventajosamente una relación L/D que va de 15 a 56, por ejemplo, de 20 a 50.

20 La dispersión de las cargas conductoras carbonosas así realizada es eficaz y homogénea. Además, es posible modificar la superficie de las cargas conductoras carbonosas, en particular de los NTC, durante la formulación con aditivos favoreciendo la integración de estas cargas en las formulaciones líquidas.

25 La mezcla madre así obtenida se puede secar a continuación eventualmente, por cualquier procedimiento conocido (estufa ventilada o de vacío, infrarrojos, inducción, microondas, etc. ...), con el fin, especialmente de eliminar todo o parte del disolvente y obtener así una mezcla madre más concentrada en cargas conductoras carbonosas, que contiene, por ejemplo de 20 a 98 % en peso de estas cargas, con preferencia de 25 a 60 %, incluso de 40 a 60 % en el caso de un disolvente acuoso o de 60 a 95 % en el caso de un disolvente orgánico, y que presenta ventajosamente una relación másica de aglutinante/carga carbonosa inferior a 2, incluso inferior a 1,6. Este modo de realización es más particularmente adecuado para las mezclas maestras destinadas a ser introducidas en formulaciones líquidas.

30 La presente invención se refiere también por lo tanto a una mezcla madre concentrada, caracterizada porque se obtiene por la eliminación de todo o parte del disolvente de la mezcla madre descrita precedentemente.

Alternativamente, la mezcla madre se puede utilizar tal cual, en forma de gránulos o de otras formas sólidas aglomeradas, cuyo acondicionamiento facilita su almacenaje.

35 La mezcla madre obtenida al final de este procedimiento y eventualmente concentrada puede ser utilizada para la fabricación de electrodos para las baterías de iones de litio o los supercondensadores, para la fabricación de pinturas, de tintas, de adhesivos, de recubrimientos primarios, de composites cerámicos y de hormigones, de composites termoestables, de composiciones de encolado de las fibras o de tratamiento de textiles, especialmente.

40 La presente invención por lo tanto también tiene por objeto el uso de la mezcla madre (eventualmente concentrada) tal como se ha descrito anteriormente para la preparación de formulaciones líquidas.

Según un aspecto particular, la invención se refiere también a un procedimiento de preparación de un electrodo, que comprende las siguientes etapas:

- 45
- a) la preparación de una mezcla por dispersión en un disolvente de dispersión de la mezcla madre (eventualmente concentrada) descrita anteriormente, que contiene al menos un primer aglutinante y eventualmente al menos un primer disolvente;
  - b) la preparación de una solución por disolución de al menos un segundo aglutinante polimérico en al menos un segundo disolvente;
  - c) la adición de un material activo de electrodo a dicha solución;
  - d) la mezcla de los productos obtenidos en las etapas a) y c);

50

  - e) el depósito de la composición obtenida de este modo sobre un sustrato para formar una película;
  - f) el secado de dicha película.

Se entiende que el procedimiento anterior puede comprender otras etapas preliminares, intermedias o posteriores, siempre que no afecten negativamente a la obtención de la película de electrodo buscada. Así, es posible, en

particular, prever una etapa intermedia entre las etapas d) y e), que comprende la adición de una parte del segundo aglutinante, por ejemplo, en solución en el primer disolvente, en particular, por medio de un agitador de tipo floculador.

5 Por "primer aglutinante" se entiende el aglutinante utilizado durante la preparación de la mezcla madre descrita anteriormente. Por "primer disolvente" se entiende el disolvente utilizado durante la preparación de la mezcla madre descrita anteriormente.

10 Durante la etapa (a), la mezcla madre se dispersa en un disolvente de dispersión que puede corresponder al primer disolvente o ser diferente de éste. El hecho de que la mezcla madre se encuentre en forma sólida aglomerada que comprende una fuerte tasa de disolvente permite facilitar la dispersión de las cargas conductoras carbonosas, en particular de los NTC, en el medio. Del mismo modo, cuando la mezcla madre se encuentra en forma seca, la gran porosidad del sólido "seco" permite facilitar la humectación del sólido y por lo tanto la dispersión de las cargas conductoras carbonosas en el medio.

15 Durante esta etapa (a), la mezcla madre que contiene las cargas conductoras carbonosas se dispersa con ayuda de un mezclador adecuado, que puede ser o bien un mezclador de hélice con un móvil del tipo hélice marina o bien un mezclador-dispersador del tipo "floculador" o del tipo "rotor-estator".

El sistema floculador corresponde a un agitador en el que el móvil está constituido por un disco provisto de garfios perpendiculares al plano del disco, lo que permite obtener un cizallamiento local importante.

20 El sistema de rotor-estator comprende generalmente un rotor accionado por un motor y provisto de sistemas de guía de fluido perpendiculares al eje del rotor, tales como láminas o palas sensiblemente dispuestas radialmente o un disco plano provisto de dientes periféricos, estando dicho rotor eventualmente provisto de una corona dentada, y un estator dispuesto de forma concéntrica con respecto al rotor, y a una pequeña distancia en el exterior de éste, estando equipado dicho estator en al menos una porción de su circunferencia con aberturas, dispuestas por ejemplo en una rejilla o que definen entre ellas una o varias filas de dientes, que se adaptan al paso del fluido aspirado en el rotor y expulsado por los sistemas de la guía hacia dichas aberturas. Uno o varios de los dientes mencionados pueden estar provistos de bordes afilados. El fluido se somete así a un cizallamiento importante, a la vez en el espacio entre el rotor y el estator y a través de las aberturas dispuestas en el estator.

25 Dicho sistema de rotor-estator está especialmente comercializado por la compañía SILVERSON bajo el nombre comercial Silverson® L4RT. Otro tipo de sistema de rotor-estator está comercializado por la compañía IKA-WERKE bajo el nombre comercial de Ultra-Turrax®. Otros sistemas de rotor-estator también están constituidos por molinos coloidales y mezcladores de fuerte cizallamiento de tipo rotor-estator, tales como los aparatos comercializados por la compañía IKA-WERKE o por la compañía ADMIX.

35 Se prefiere según la invención que la velocidad del rotor se ajuste a al menos 1000 revoluciones/min y con preferencia a al menos 3000 revoluciones/min, o incluso al menos 5000 revoluciones/min. Además, se prefiere que la anchura del espacio entre el rotor y el estator sea de menos de 1 mm y con preferencia de menos de 200 µm, más preferiblemente de menos de 100 µm, y mejor, de menos de 50 µm, incluso de menos de 40 µm. Además, el sistema de rotor-estator utilizado según la invención confiere ventajosamente un cizallamiento de 1000 a 10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup>.

40 La etapa (b) consiste en la disolución de un aglutinante polimérico, que puede corresponder al primer aglutinante utilizado en la preparación de la mezcla madre o ser diferente de éste, en un disolvente que puede corresponder al primer disolvente utilizado en la preparación de la mezcla madre o al disolvente de dispersión o ser diferente de éste. Durante esta etapa, se prefieren agitadores de tipo "floculador". Esta va seguida de la adición de un material activo de electrodo que puede ser dispersado con agitación en forma de polvo en la mezcla resultante de la etapa (b).

El material activo de electrodo introducido durante la etapa (c) se selecciona del grupo constituido por:

- 45 i) los óxidos de metales de transición con estructura de la espinela de tipo LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, donde M representa un átomo metálico que contiene al menos uno de los átomos metálicos seleccionados del grupo formado por Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo, conteniendo dichos óxidos preferiblemente al menos un átomo de Mn y/o de Ni;
- 50 ii) los óxidos de metales de transición con estructura lamelar de tipo LiMO<sub>2</sub> donde M representa un átomo metálico que contiene al menos uno de los átomos metálicos seleccionados del grupo formado por Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo, conteniendo dichos óxidos con preferencia al menos uno de los átomos seleccionados del grupo formado por Mn, Co y Ni;
- iii) los óxidos de estructuras polianiónicas de tipo LiM<sub>y</sub>(XO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> donde:
- M representa un átomo metálico que contiene al menos uno de los átomos metálicos seleccionados del grupo formado por Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B y Mo,
- 55 y

- X representa uno de los átomos seleccionados del grupo formado por P, Si, Ge, S y As, preferiblemente  $\text{LiFePO}_4$ ,
- iv) los óxidos a base de vanadio,
- v) el grafito,
- 5 vi) los titanatos.

Los materiales activos de electrodos i) a iv) son más adecuados para la preparación de cátodos, mientras que los materiales activos de electrodos v) y vi) son más adecuados para la preparación de ánodos.

10 El producto resultante de la etapa (c) se mezcla con el procedente de la etapa (a) (etapa (d)), eventualmente después de mezcla en el floculador. La mezcla se puede efectuar con ayuda de cualquier medio mecánico, siempre que permita obtener una dispersión homogénea. Por "dispersión homogénea" se entiende preferiblemente, en el sentido de la presente invención, que la mezcla de la dispersión resultante de la etapa (a) con la dispersión resultante de la etapa (c), observada al microscopio electrónico después de 30 minutos de tratamiento, incluso después de 20 minutos de tratamiento, no revela (en el caso de los NTC) agregados de tamaño superior a  $50\ \mu\text{m}$ , con preferencia superior a  $30\ \mu\text{m}$ , incluso superior a  $20\ \mu\text{m}$ , medidos por su dimensión más larga.

15 Se prefiere según la invención que la mezcla de la etapa d) se lleve a cabo con ayuda de un mezclador de tipo "floculador" o con ayuda de sistemas de "rotor-estator" de tipo Silverson® y/o con ayuda de molinos de bolas y/o de molinos planetarios.

Las proporciones de los diferentes compuestos utilizados en el procedimiento anterior se ajustan de tal manera que la película obtenida contenga ventajosamente de 1 a 2 % en peso de cargas conductoras carbonosas.

20 Gracias al procedimiento según la invención, es especialmente posible distribuir las nanofibras y nanotubos de carbono de tal manera que forman una malla alrededor de las partículas de material activo y desempeñan así un papel a la vez de aditivo conductor, pero también de soporte mecánico, importante para acomodar las variaciones de volumen durante las etapas de carga-descarga. Por una parte, aseguran la distribución en las partículas de material activo de los electrones y, por otra parte, debido a su longitud y a su flexibilidad, forman puentes eléctricos entre las partículas de material activo que se desplazan como consecuencia de su variación de volumen. Cuando se utilizan solos, los aditivos conductores habituales (carbono SP, negro de acetileno y grafito), con su factor de forma poco elevado, son menos eficaces para asegurar el mantenimiento a lo largo del reciclaje del transporte de los electrones desde el colector de corriente. En efecto, con este tipo de aditivos conductores, las trayectorias eléctricas se forman por la yuxtaposición de los granos y los contactos entre ellos se rompen fácilmente como consecuencia de la expansión de volumen de las partículas del material activo.

Durante la etapa (e), la película obtenida a partir de la suspensión procedente de la etapa (d) puede ser depositada sobre un sustrato por cualquier medio convencional, por ejemplo, por extrusión, por esparcimiento (tape casting), por revestimiento o por pulverización (spray drying) seguido de una etapa de secado (etapa (f)).

El sustrato puede ser en particular un colector de corriente. Se obtiene así un electrodo.

35 La invención permite obtener un electrodo, ánodo o cátodo (en particular, un cátodo), composite que se puede obtener como se ha descrito anteriormente, a partir de la mezcla madre según la invención.

Según otro aspecto, la invención se refiere también a un procedimiento de preparación de un material activo composite para electrodo, que comprende las siguientes etapas:

- a) la provisión de un material activo de electrodo en la forma de una solución o de una dispersión acuosa;
- 40 b) la adición y la mezcla de la mezcla madre (eventualmente concentrada) descrita precedentemente, conteniendo dicha mezcla madre un aglutinante hidrosoluble o hidrodispersable, en la solución o dispersión acuosa obtenida en la etapa (a);
- c) el escurrido y el secado de la mezcla obtenida en la etapa (b).

45 Se entiende que el procedimiento anterior puede comprender otras etapas preliminares, intermedias o posteriores, siempre que no afecten negativamente a la obtención del material composite para el electrodo buscado. En particular, se puede prever así una o varias etapas intermedias entre las etapas (a) y (b) y/o entre las etapas (b) y (c), que comprenden el lavado, la filtración o cualquier otra etapa de purificación de la mezcla.

50 El material activo de electrodo definido anteriormente es por ejemplo el descrito en el documento de patente FR 2 865 576. Dicho procedimiento se caracteriza por la reacción en atmósfera controlada de un precursor del material activo de electrodo, por ejemplo,  $\text{Li}_2\text{HFO}_4$ , con un complejo de hierro (III). El material activo de electrodo formado está entonces en solución acuosa.

Según un modo de realización, el material activo de electrodo obtenido entonces se puede utilizar directamente en la etapa (a) del procedimiento anterior.

5 Según otro modo de realización, este material activo de electrodo se puede recuperar por filtración o sedimentación, y eventualmente se puede lavar y después secar. La etapa (a) del procedimiento anterior puede consistir entonces en la redispersión o redisolubilización de este material activo de electrodo. La redispersión o redisolubilización se puede realizar con ayuda de un mezclador adecuado, que puede ser o bien un mezclador de hélice con un móvil de tipo hélice marina asociado a rascadores a lo largo de las paredes del recipiente, o bien un mezclador-dispersor del tipo "floculador" o del tipo "rotor-estator".

10 Preferiblemente, el material activo de electrodo en forma de una solución o de una dispersión acuosa está disponible en la etapa (a) en un filtro, ventajosamente equipado con un agitador.

15 Durante la etapa (b), la mezcla madre que contiene las cargas conductoras carbonosas se añade y se mezcla con la solución o dispersión acuosa de material activo de electrodo con ayuda de un mezclador adecuado, que puede ser o bien un mezclador de hélice con un móvil del tipo hélice marina asociado a rascadores lo largo de las paredes del recipiente, o bien un mezclador-dispersor del tipo "floculador" o del tipo "rotor-estator". Preferiblemente, se trata de un mezclador de tipo floculador, tal como el descrito anteriormente. Este modo de mezcla permite, a diferencia de los procedimientos de molienda, no romper demasiado las cargas conductoras carbonosas, en particular cuando se trata de nanotubos de carbono. El aglutinante contenido en la mezcla madre es hidrosoluble o hidrodispersable. Ventajosamente, dicho aglutinante comprende al menos un polisacárido modificado tal como una celulosa modificada, en particular la carboximetilcelulosa.

20 El material activo composite para electrodo, se recupera después de haber sido escurrido y secado durante la etapa (c). El secado consiste en retirar toda o parte del agua, preferiblemente toda el agua, para obtener un material anhidro. El secado se lleva a cabo preferiblemente según las técnicas clásicas de calentamiento o por pulverización (atomización).

25 Este procedimiento de preparación de un material activo composite para electrodo, presenta la ventaja de permitir la adición de la mezcla madre que comprende las cargas conductoras carbonosas a lo largo de la preparación del material activo de electrodo, que se encuentra en medio acuoso a lo largo de su síntesis, y por lo tanto simplificar el procedimiento.

Alternativamente, la etapa (b) del procedimiento de preparación de un material activo composite para electrodo, descrito anteriormente, puede ser reemplazada por una etapa (b') que consiste en:

- 30
- preparar una mezcla por dispersión en agua de la mezcla madre (eventualmente concentrada) descrita anteriormente, conteniendo dicha mezcla madre un aglutinante hidrosoluble o hidrodispersable, y
  - añadir y mezclar dicha mezcla madre solubilizada o dispersada, en la solución o dispersión acuosa del material activo de electrodo obtenido en la etapa (a).

35 Las proporciones de los diferentes compuestos utilizadas en las diferentes variantes del procedimiento anterior se ajustan de tal manera que el material activo composite para electrodo obtenido, contiene ventajosamente de 1 a 5 % en peso de cargas conductoras carbonosas.

40 El material activo composite para electrodo obtenido, que comprende un material activo de electrodo y una carga conductora carbonosa, presenta una morfología adecuada para la fabricación de electrodos. Además, el material no ha sufrido molienda mecánica y la granulometría del material activo no ha sido modificada. Además, el procedimiento de fabricación del electrodo se simplifica.

Por lo tanto, otro objeto de la invención está constituido por un material activo composite para electrodo, ánodo o cátodo (en particular, un cátodo) susceptible de ser obtenido como se ha descrito antes, a partir de la mezcla madre según la invención.

45 La invención tiene igualmente por objeto la utilización de la mezcla madre (eventualmente concentrada) tal como se ha descrito anteriormente para la preparación de formulaciones líquidas que contienen cargas conductoras carbonosas.

La invención se ilustrará ahora por los siguientes ejemplos, que no pretenden limitar el alcance de la invención, definida por las reivindicaciones adjuntas. En estos ejemplos, se hace referencia a las figuras adjuntas en las que:

- 50
- las figuras 1A y 1B ilustran, con el microscopio electrónico de barrido y a dos distancias de trabajo diferentes, la dispersión de los nanotubos de carbono en el seno de la mezcla madre obtenida en el ejemplo 1;
  - las figuras 2A y 2B ilustran, con el microscopio electrónico de barrido y a dos distancias diferentes de trabajo, la dispersión de los nanotubos de carbono en la mezcla madre obtenida en el ejemplo 2;

- la figura 3 ilustra la capacidad de descarga de una batería que contiene un cátodo obtenido a partir de la mezcla madre según la invención, en función del número de ciclos; y
- la figura 4 ilustra los rendimientos electroquímicos de un electrodo fabricado a partir de la mezcla madre según la invención.

## 5 Ejemplos

### Ejemplo 1: Preparación de una mezcla madre de NTC/PVDF/NMP

Se realizó previamente una solución al 5 % en peso de PVDF (Kynar<sup>®</sup> HSV 900 de ARKEMA) mediante la disolución del polvo del polímero en la N-metil-pirrolidona (NMP); se agitó la solución a 50 °C durante 60 min.

10 Se introdujeron los NTC (Graphistrength<sup>®</sup> C100 de ARKEMA) en la primera tolva de alimentación de una co-amasadora BUSS<sup>®</sup> MDK 46 (L/D = 11) equipada con un tornillo de extrusión de reinicio y un dispositivo de granulación. La solución de PVDF (Kynar<sup>®</sup> HSV 900) al 5 % en la N-metil-pirrolidona (NMP) se inyectó en forma líquida a 80 °C en la primera zona de la co-amasadora. Los ajustes de temperatura y de caudal en el seno de la co-amasadora fueron los siguientes: Zona 1: 80 °C, Zona 2: 80 °C, Tornillo: 60 °C, caudal: 15 kg/h.

15 A la salida del canal, se realizó en seco el corte de los gránulos de la mezcla madre. Los gránulos se acondicionaron en un recipiente hermético para evitar la pérdida de NMP durante el almacenaje. La composición de la mezcla madre final era la siguiente: 30 % en peso de nanotubos de carbono, 3,5 % en peso de PVDF y 66,5 % en peso de NMP.

Las observaciones al microscopio electrónico de barrido (MEB) de la mezcla madre seca han demostrado que los nanotubos de carbono estaban bien dispersados (figuras 1A y 1B).

### 20 Ejemplo 2: Utilización de la mezcla madre de NTC/PVDF/NMP para la fabricación de un electrodo

Etapa a): Se humedecieron 20 g de gránulos de la mezcla madre del Ejemplo 1 con 160 g de disolvente NMP. Después de 2 horas de impregnación estática a temperatura ambiente, los gránulos de la mezcla madre se dispersaron en el disolvente con ayuda de un mezclador de tipo Silverson<sup>®</sup> L4RT a 6000 revoluciones por minuto (rpm) durante 15 minutos. Se observó un calentamiento importante durante la operación de dispersión: la mezcla que contiene los NTC alcanzó la temperatura de 67 °C. La solución obtenida se denomina "Premezcla NTC".

Etapa b): Se disolvieron 14,3 g de Kynar<sup>®</sup> HSV 900 en 276 g de disolvente NMP con ayuda de un agitador de tipo floculador durante 4 horas.

Etapa c): Se dispersaron 279 g de polvo de LiFePO<sub>4</sub>/C (LFP) (grado P1 de Phostech) en la solución de Kynar; durante esta etapa, se añadió progresivamente el polvo de LiFePO<sub>4</sub> con agitación (600 rpm). La suspensión obtenida se denomina "Premezcla LFP".

Etapa d): Con el fin de obtener una buena dispersión de los nanotubos de carbono alrededor de la materia activa LFP, las 2 premezclas NTC y LFP obtenidas respectivamente durante las etapas a) y c) se mezclaron durante 10 minutos con ayuda de un agitador floculador a 600 rpm y después con ayuda de un mezclador Silverson<sup>®</sup> L4RT durante 15 minutos a 6000 rpm y finalmente con ayuda de un molino de bolas Retsch Minicer<sup>®</sup> durante 30 minutos a 2000 rpm utilizando bolas de cerámica de 0,7 a 0,9 mm. La composición de la tinta en materia seca era la siguiente: 2 % de NTC; 5 % de Kynar<sup>®</sup> HSV 900 y 93 % de LiFePO<sub>4</sub>/C con un contenido de materia seca de 40 % en el disolvente NMP.

Etapa e): Con ayuda de un filmógrafo tipo Sheen y de un aplicador BYK-Gardner<sup>®</sup> ajustable, se formó una película de 100 µm de espesor sobre una lámina de aluminio de 25 µm.

40 Etapa f): La película producida durante la etapa e) se secó a 70 °C durante 4 h en estufa ventilada y después se comprimió bajo 200 bares.

Las observaciones en microscopio electrónico de barrido demostraron que los NTC están bien dispersados alrededor de las partículas micrométricas de LiFePO<sub>4</sub>/C (figuras 2A y 2B).

### Ejemplo 3: Evaluación del rendimiento electroquímico de un electrodo según la invención

45 Los laboratorios CEA/LITEN en Grenoble evaluaron el rendimiento electroquímico del electrodo positivo (cátodo) del Ejemplo 2 mediante la asociación con un ánodo de grafito.

La formulación del cátodo que contenía 2 % en peso de NTC y 5 % en peso de aglutinante PVDF se comparó con una formulación estándar que contenía como aditivo conductor 2,5 % en peso de negro de carbón Super P de Timcal (CB) y 2,5 % en peso de fibras de carbono VGCF de Showa Denko (CF) con 5 % en peso de aglutinante PVDF. Esta formulación estándar se obtiene mediante la mezcla de polvos sin pasar por la preparación, y después la dilución de una mezcla madre según la invención.

50

Sobre una batería de iones de Li con una capacidad de 500 mAh, los resultados obtenidos en diferentes regímenes de carga/descarga 1C, 2C, 3C, 5C y 10C (véase la figura 4) demuestran que se obtienen capacidades superiores con la batería que contiene 2 % en peso de NTC en el cátodo con respecto a la batería estándar (CB + CF), y esto sobre todo porque el régimen de carga/descarga es más rápido (10C).

- 5 Este ejemplo ilustra así los mejores rendimientos electroquímicos del electrodo obtenido a partir de una mezcla madre según la invención.

Ejemplo 4: Preparación de una mezcla madre de NTC/PVDF/NMP

Se preparó previamente una solución al 5 % en peso de PVDF (Kynar<sup>®</sup> HSV 900 de ARKEMA) mediante la disolución del polvo del polímero en la N-metil-pirrolidona (NMP); se agitó la solución a 50 °C durante 60 min.

- 10 Se introdujeron los NTC (Graphistrength<sup>®</sup> C100 de ARKEMA) en la primera tolva de alimentación de una co-amasadora BUSS<sup>®</sup> MDK 46 (L/D = 11) equipada con un tornillo de extrusión de reinicio y un dispositivo de granulación. La solución de PVDF (Kynar<sup>®</sup> HSV 900) al 5 % en la N-metil-pirrolidona (NMP) se inyectó en forma líquida a 80 °C en la primera zona de la co-amasadora. Los ajustes de temperatura y el caudal en el seno de la co-amasadora fueron los siguientes: Zona 1: 80 °C, Zona 2: 80 °C, Tornillo: 60 °C, caudal: 15 kg/h.

- 15 A la salida del canal, se realizó en seco el corte de los gránulos de la mezcla madre. Los gránulos se acondicionaron en un recipiente hermético para evitar la pérdida de NMP durante el almacenaje. La composición de la mezcla madre final era la siguiente: 25 % en peso de nanotubos de carbono, 4 % en peso de PVDF y 71 % en peso de NMP.

- 20 Las observaciones al microscopio electrónico de barrido (MEB) de la mezcla madre seca han demostrado que los nanotubos de carbono estaban bien dispersados.

Ejemplo 5: Estudio de la estabilidad de las baterías obtenidas a partir de la mezcla madre según la invención

Se estudió la estabilidad de las baterías que utilizan como aditivo conductor en el cátodo los NTC "brutos" que contienen entre 2 a 3 % de Fe. Para hacer esto, se realizaron ensayos de envejecimiento a 55 °C por los laboratorios de CEA/LITEN sobre baterías del tipo "Pouch cell" de 25 mAh que comprenden un cátodo con 93 % en peso de la materia activa LiNi1/3Co1/3A11/302 (NCA) sin hierro y 2 % en peso de NTC "brutos" y 5 % en peso de aglutinante PVDF asociado con un ánodo de grafito. Después de 100 ciclos a 55 °C con una velocidad de carga/descarga de C/5, la capacidad de descarga baja del 20 %, pero el análisis químico por ICP del ánodo no muestra un aumento del contenido en hierro que permanece igual a 3 ppm. No hay por tanto migración del hierro contenido en los NTC desde el cátodo hacia el ánodo (véase la figura n° 3).

- 30 Ejemplo 6: Preparación de una mezcla madre de NTC/CMC/agua

Se preparó previamente una solución al 10 % en peso de carboximetilcelulosa (CMC) de bajo peso (grado Finifix<sup>®</sup> 2) mediante la disolución del polvo del polímero de CMC en agua desionizada. Se agitó la solución a temperatura ambiente durante 60 min.

- 35 Se introdujeron los NTC (Graphistrength<sup>®</sup> C100 de ARKEMA) en la primera tolva de alimentación de una co-amasadora BUSS<sup>®</sup> MDK 46 (L/D = 11) equipada con un tornillo de extrusión de reinicio y un dispositivo de granulación. La solución de CMC al 10 % en agua desionizada se inyectó en forma líquida a 30 °C en la primera zona de la co-amasadora. El complemento de CMC (22 % en masa) se introdujo en forma de polvo en la primera tolva de alimentación. Los ajustes de temperatura y el caudal en el seno de la co-amasadora fueron los siguientes: Zona 1: 30 °C, Zona 2: 30 °C, Tornillo: 30 °C, caudal: 15 kg/h.

- 40 A la salida del canal, se realizó en seco el corte de los gránulos de la mezcla madre. Los gránulos se secaron en una estufa a 80 °C durante 6 horas para eliminar el agua. La composición de la mezcla madre final era la siguiente: 40 % en peso de nanotubos de carbono, 60 % en peso de CMC.

Los gránulos se acondicionaron en un recipiente hermético para evitar la absorción de agua durante el almacenaje.

Ejemplo 7: Preparación de una mezcla madre de NTC/CMC/agua

- 45 Se preparó previamente una solución al 10 % en peso de carboximetilcelulosa (CMC) de bajo peso (grado Finifix<sup>®</sup> 2) mediante la disolución del polvo del polímero de CMC en agua desionizada. Se agitó la solución a temperatura ambiente durante 60 min.

- 50 Se introdujeron 20 kg de NTC (Graphistrength<sup>®</sup> C100 de ARKEMA) en la primera tolva de alimentación de una co-amasadora BUSS<sup>®</sup> MDK 46 (L/D = 11) equipada con un tornillo de extrusión de reinicio y un dispositivo de granulación. Se inyectaron 61,1 kg de solución de CMC al 10 % en el agua desionizada en forma líquida a 30 °C en la primera zona de la co-amasadora. El resto de CMC (18.9 kg) se introdujo en forma de polvo en la primera tolva de alimentación. Los ajustes de temperatura y el caudal en el seno de la co-amasadora fueron los siguientes: Zona 1: 30 °C, Zona 2: 30 °C, Tornillo: 30 °C, caudal: 15 kg/h.

La composición de la mezcla que sale del canal era la siguiente: 20 % de NTC / 25 % de CMC y 55 % de agua.

A la salida del canal, se realizó en seco el corte de los gránulos de la mezcla madre. Los gránulos se secaron en una estufa a 80 °C durante 6 horas para eliminar el agua. La composición de la mezcla madre final era la siguiente: 45 % en peso de nanotubos de carbono, 55 % en peso de CMC.

- 5 Los gránulos se acondicionaron en un recipiente hermético para evitar la absorción de agua durante el almacenaje.

Ejemplo 8: Dispersión de una mezcla madre de NTC/CMC en agua

La mezcla madre seca obtenida en el ejemplo 7 se introduce en agua caliente a 90 °C con agitación moderada, para obtener una concentración de nanotubos de 2 % en peso. Se mantiene la agitación durante 1 hora lo que da como resultado un enfriamiento progresivo de la dispersión.

- 10 En estas condiciones, se obtiene una dispersión eficaz de los nanotubos en el agua.

Dicha dispersión se puede utilizar, por ejemplo, como una base de formulación acuosa para la fabricación de electrodos o de pinturas.

Ejemplo 9: Preparación de una mezcla madre a base de nanofibras de carbono

- 15 Se preparó una solución al 5 % en peso de PVDF (Kynar<sup>®</sup> HSV 900 de ARKEMA) disolviendo el polvo del polímero en la N-metil pirrolidona (NMP); se agitó la solución a 50 °C durante 60 min.

- 20 Se introdujeron las nanofibras de carbono (VGCF<sup>®</sup> de Showa Denko) en la primera tolva de alimentación de una co-amasadora BUSS<sup>®</sup> MDK 46 (L/D = 11) equipada con un tornillo de extrusión de reinicio y un dispositivo de granulación. Se inyectó la solución de PVDF (Kynar<sup>®</sup> HSV 900) al 5 % en N-metil pirrolidona (NMP) en forma líquida a 80 °C en la primera zona de la co-amasadora. Los ajustes de temperatura y el caudal en el seno de la co-amasadora fueron los siguientes: Zona 1: 80 °C, Zona 2: 80 °C, Tornillo: 60 °C, caudal: 15 kg/h.

A la salida del canal, se realizó en seco el corte de los gránulos de la mezcla madre. Los gránulos se acondicionaron en un recipiente hermético para evitar la pérdida de NMP durante el almacenaje. La composición de la mezcla madre final era la siguiente: 25 % en peso de nanofibras, 3,75 % en peso de resina PVDF y 71,25 % en peso de NMP.

- 25 Ejemplo 10 (no forma parte de la invención): Preparación de una mezcla madre a base de negro de carbón

Se preparó una solución al 5 % en peso de PVDF (Kynar<sup>®</sup> HSV 900 de ARKEMA) disolviendo el polvo del polímero en la N-metil pirrolidona (NMP); se agitó la solución a 50 °C durante 60 min.

- 30 Se introdujo el negro de carbón (Super P<sup>®</sup> de TIMCAL) en la primera tolva de alimentación de una co-amasadora BUSS<sup>®</sup> MDK 46 (L/D = 11) equipada con un tornillo de extrusión de reinicio y un dispositivo de granulación. Se inyectó la solución de PVDF (Kynar<sup>®</sup> HSV 900) al 5 % en N-metil pirrolidona (NMP) en forma líquida a 80 °C en la primera zona de la co-amasadora. Los ajustes de temperatura y el caudal en el seno de la co-amasadora fueron los siguientes: Zona 1: 80 °C, Zona 2: 80 °C, Tornillo: 60 °C, caudal: 15 kg/h.

- 35 A la salida del canal, se realizó en seco el corte de los gránulos de la mezcla madre. Los gránulos se acondicionaron en un recipiente hermético para evitar la pérdida de NMP durante el almacenaje. La composición de la mezcla madre final era la siguiente: 25 % en peso de negro de carbón, 3,75 % en peso de resina de PVDF y 71,25 % en peso de NMP.

Ejemplo 11: Uso de la mezcla madre de NTC/CMC para la fabricación de un material conductor para electrodos

- 40 Etapa preliminar): El material activo de electrodo LiFePO<sub>4</sub> se sintetizó según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 de la patente FR 2 848 549. Se introdujeron 5 g del complejo nitrilotriacético de hierro (III) en un reactor autoclave en 800 mL de una solución de hidrogenofosfato de litio, Li<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, a 0,0256 mol/L. La reacción se lleva a cabo a 200 °C bajo presión autógena de 20 bares durante 2 horas. La mezcla se enfría lentamente sin agitación, por inercia del reactor (durante aproximadamente 12 horas). Cuando el reactor volvió a la temperatura ambiente y presión atmosférica, se abrió el autoclave y el polvo recuperado se filtró en un Buchner. La torta obtenida se lavó con agua desionizada y después se escurrió.

- 45 Etapa a): La torta escurrida que comprende el material activo de electrodo LiFePO<sub>4</sub> preparado preliminarmente se suspendió en 100 ml de agua en el filtro con ayuda de un agitador de tipo floculador.

Etapa b): Se dispersaron 134 mg de la mezcla madre concentrada de NTC/CMC obtenida según el ejemplo 7 (constituida por 45 % en peso de nanotubos de carbono y 55 % en peso de CMC) en la suspensión preparada en la etapa a).

Etapa c): Después del escurrido de la torta, el material activo composite de  $\text{LiFePO}_4/\text{NTC}$  se secó a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  bajo vacío.

Se obtuvo un material conductor para electrodo  $\text{LiFePO}_4/\text{NTC}$  que contiene 3 % en peso de nanotubos de carbono. Se ha comprobado que los NTC estaban ventajosamente bien distribuidos en la superficie de las partículas de  $\text{LiFePO}_4$ . La CMC es compatible con las aplicaciones en las baterías.

5

## REIVINDICACIONES

1. Una mezcla madre que comprende:

a) nanofibras y/o nanotubos de carbono, cuya tasa está comprendida entre 15 % y 40 % en peso, preferiblemente entre 20 % y 35 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla madre;

5 b) al menos un disolvente;

c) al menos un aglutinante polimérico, que representa de 1 % a 40 % en peso, preferiblemente de 2 % a 30 % en peso con respecto al peso total de la mezcla madre;

caracterizada porque está bajo forma sólida aglomerada.

10 2. La mezcla madre según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho disolvente es un disolvente orgánico, agua o mezclas de los mismos en todas las proporciones.

3. La mezcla madre según la reivindicación 2, caracterizada porque dicho disolvente orgánico se selecciona entre N-metil-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), cetonas, acetatos, furanos, carbonatos de alquilo, alcoholes y mezclas de los mismos.

15 4. La mezcla madre según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque dicho aglutinante polimérico se selecciona del grupo constituido por los polisacáridos, polisacáridos modificados, poliéteres, poliésteres, polímeros acrílicos, policarbonatos, poliiminas, poliamidas, poliácridamidas, poliuretanos, poliepóxidos, polifosfacenos, polisulfonas, polímeros halogenados, cauchos naturales, elastómeros funcionalizados o no, especialmente los elastómeros a base de estireno, butadieno y/o isopreno, y sus mezclas.

20 5. La mezcla madre según la reivindicación 4, caracterizada porque el aglutinante polimérico se selecciona del grupo constituido por los polímeros halogenados y, preferiblemente, entre los polímeros fluorados.

6. La mezcla madre según la reivindicación 5, caracterizada porque el aglutinante polimérico fluorado se selecciona entre:

(i) aquellos que comprenden al menos 50 % molar de al menos un monómero de la fórmula (I):



25 donde  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  representan independientemente un átomo de hidrógeno o de halógeno (en particular de flúor o de cloro), tales como el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), preferiblemente en la forma  $\alpha$ , el poli(trifluoroetileno) (PVF3), el politetrafluoroetileno (PTFE), los copolímeros de fluoruro de vinilideno, ya sea con hexafluoropropileno (HFP), ya sea con trifluoroetileno (VF3), ya sea con tetrafluoroetileno (TFE) o ya sea con clorotrifluoroetileno (CTFE), los copolímeros de fluoroetileno/propileno (FEP), los copolímeros de etileno ya sea con fluoroetileno/propileno (FEP), ya sea con tetrafluoroetileno (TFE) o ya sea con clorotrifluoroetileno (CTFE);

30

(ii) aquellos que comprenden al menos 50 % molar de al menos un monómero de la fórmula (II):



donde R representa un radical alquilo perhalogenado (en particular perfluorado), tales como el perfluoropropil vinil éter (PPVE), el perfluoroetil vinil éter (PEVE) y los copolímeros de etileno con el perfluorometil vinil éter (PMVE).

35 7. La mezcla madre según la reivindicación 4, caracterizada porque el aglutinante polimérico se selecciona del grupo constituido por los polisacáridos modificados y de forma preferida entre las celulosas modificadas tales como la carboximetilcelulosa.

8. La mezcla madre según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque contiene: de 20 a 30 % en peso de nanotubos de carbono, de 2 a 5 % en peso de resina de PVDF y de 65 a 75 % en peso de NMP.

40 9. El uso de la mezcla madre según una de las reivindicaciones 1 a 8, para fabricar un electrodo.

10. Procedimiento de preparación de una mezcla madre según una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:

(a) la disolución de un polvo del polímero aglutinante en el disolvente, para formar una solución;

(b) la mezcla de dicha solución con las nanofibras y/o los nanotubos de carbono, en un dispositivo de formulación;

45 (c) el amasado de dicha mezcla.

11. El procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el amasado se realiza a través de la formulación con ayuda de una extrusora de doble tornillo co-rotativa o contra-rotativa o con ayuda de una co-amasadora.
- 5 12. El procedimiento según la reivindicación 10 u 11, que comprende además una etapa de eliminación de todo o parte del disolvente.
13. La mezcla madre concentrada obtenida según el procedimiento de la reivindicación 12.
14. La mezcla madre concentrada según la reivindicación 13, caracterizada porque contiene de 20 a 98 %, con preferencia de 25 a 60 %, incluso de 40 a 60 % en peso de nanofibras de carbono y/o de nanotubos de carbono, en el caso de un disolvente acuoso, o de 60 a 95 % en peso de nanofibras de carbono y/o de nanotubos de carbono en el caso de un disolvente orgánico, y de manera ventajosa una relación másica de aglutinante/carga carbonosa inferior a 2, incluso inferior a 1,6.
- 10 15. Procedimiento de preparación de un electrodo, que comprende las siguientes etapas:
- 15 a) la preparación de una mezcla por dispersión en un disolvente de dispersión de la mezcla madre según una de las reivindicaciones 1 a 8 o 13 a 14, u obtenida siguiendo el procedimiento según una de las reivindicaciones 10 y 11, que contiene al menos un primer aglutinante y eventualmente al menos un primer disolvente;
- b) la preparación de una solución por disolución de al menos un segundo aglutinante polimérico en al menos un segundo disolvente;
- c) la adición de un material activo de electrodo a dicha solución;
- 20 d) la mezcla de los productos obtenidos en las etapas a) y c);
- e) el depósito de la composición obtenida de este modo sobre un sustrato para formar una película;
- f) el secado de dicha película.
16. Procedimiento de preparación de un material activo composite para electrodo, que comprende las siguientes etapas:
- 25 a) la provisión de un material activo de electrodo en la forma de una solución o de una dispersión acuosa;
- b) la adición y la mezcla de la mezcla madre según una de las reivindicaciones 1 a 8 o 13 a 14, u obtenida siguiendo el procedimiento según una de las reivindicaciones 10 y 11, conteniendo dicha mezcla madre un aglutinante hidrosoluble o hidrodispersable, en la solución o dispersión acuosa obtenida en la etapa (a);
- c) el escurrido y secado de la mezcla obtenida en la etapa (b).
- 30 Material activo composite para electrodo susceptible de ser obtenido siguiendo el procedimiento según la reivindicación 17.
17. El uso de la mezcla madre según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, 13 y 14, para la preparación de formulaciones líquidas que contienen nanofibras y/o nanotubos de carbono, preferiblemente nanotubos de carbono brutos.
- 35

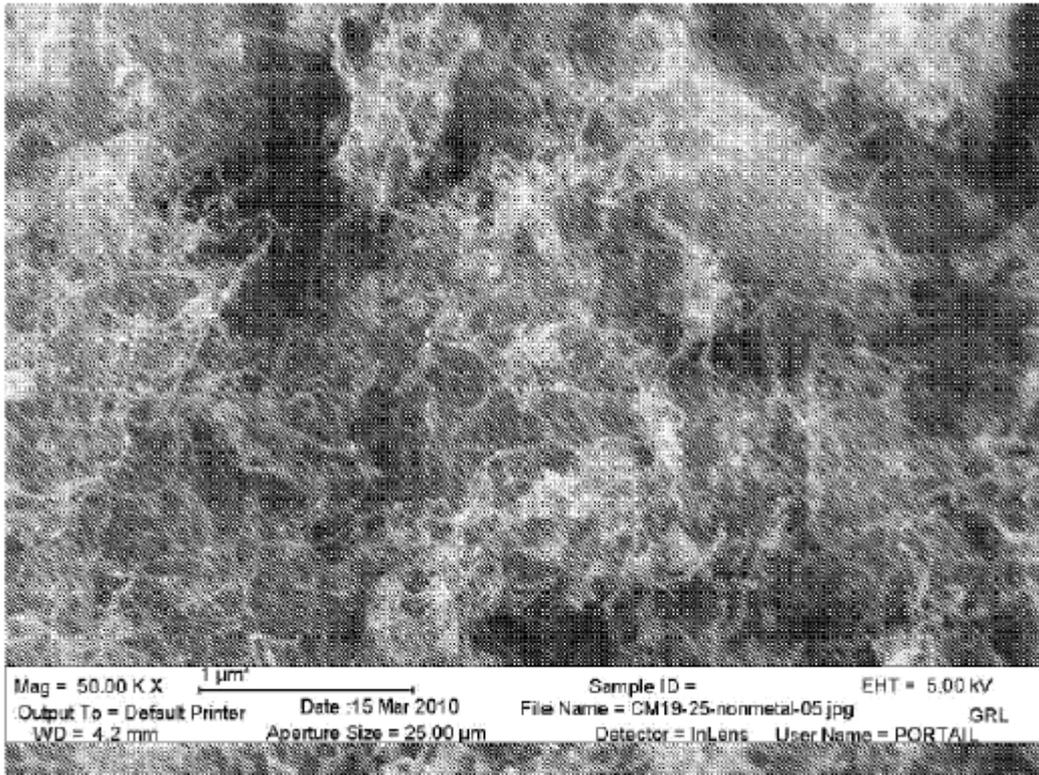


Figura 1A

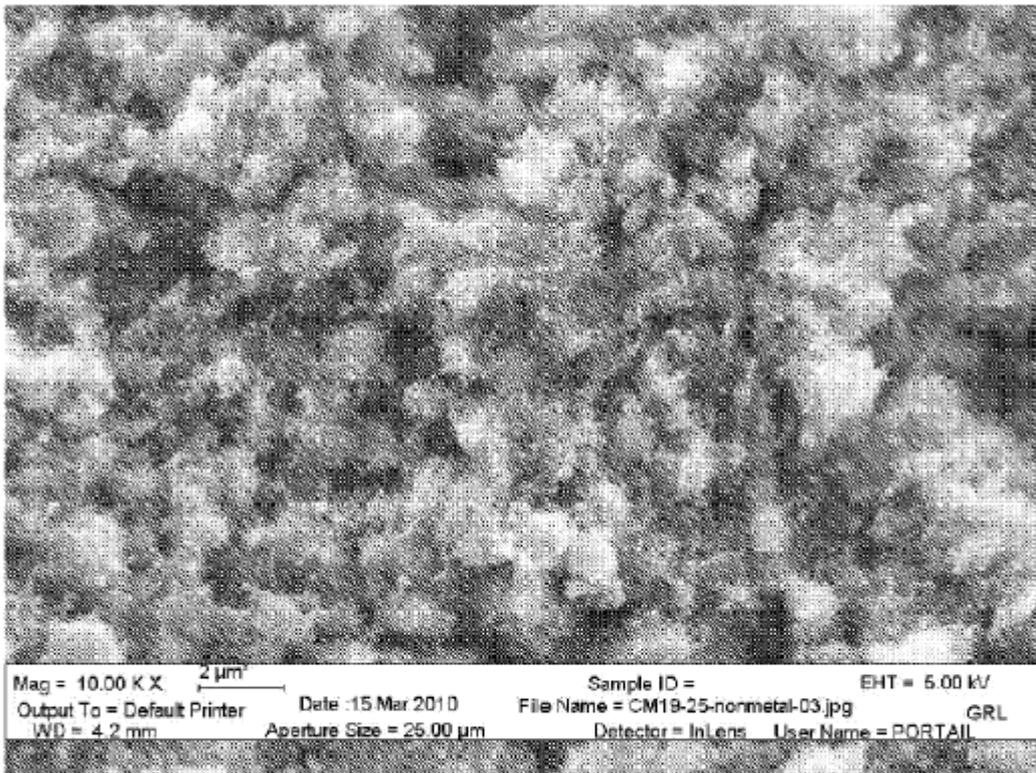


Figura 1B

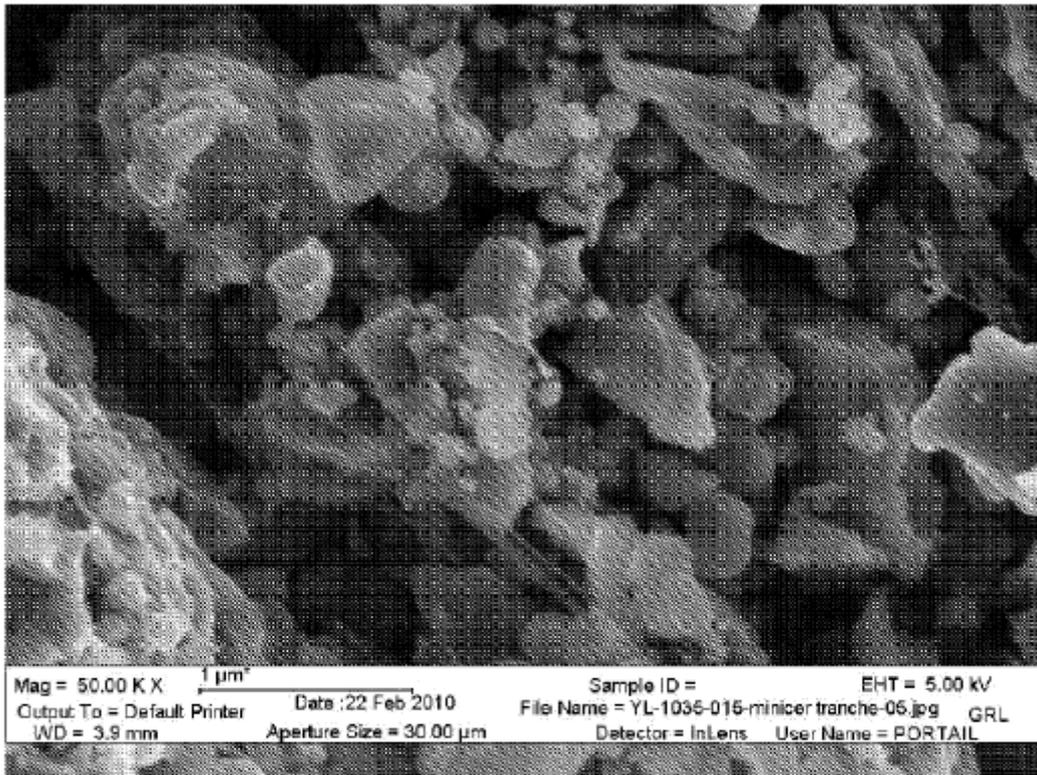


Figura 2A

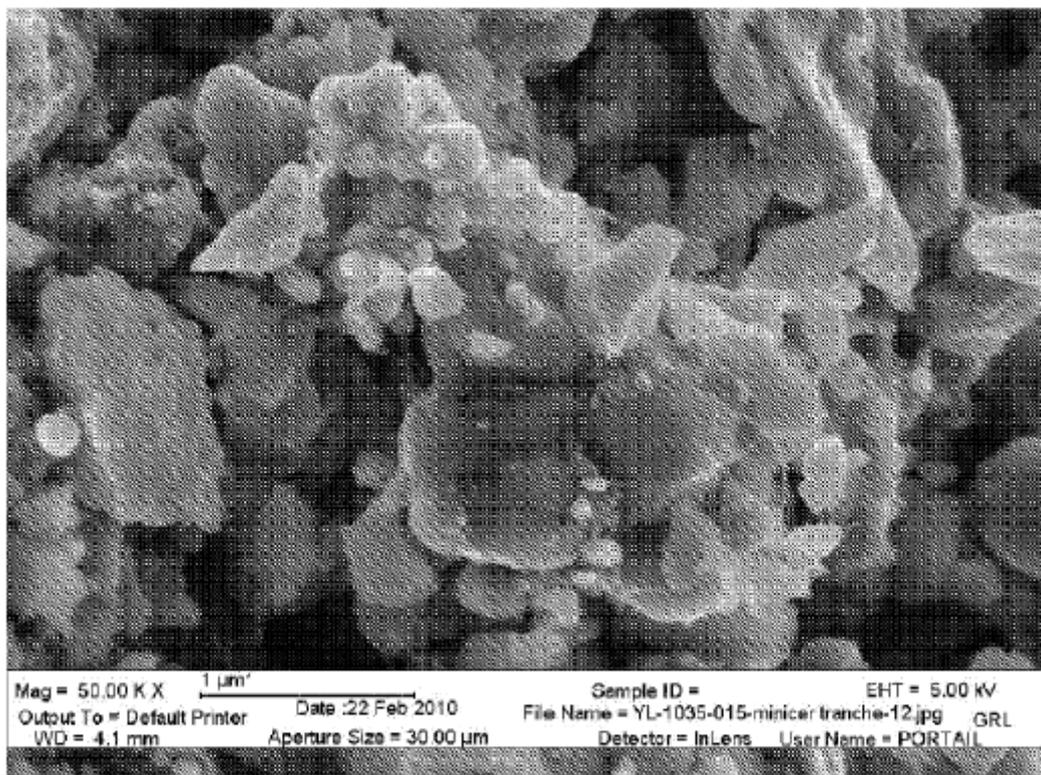


Figura 2B

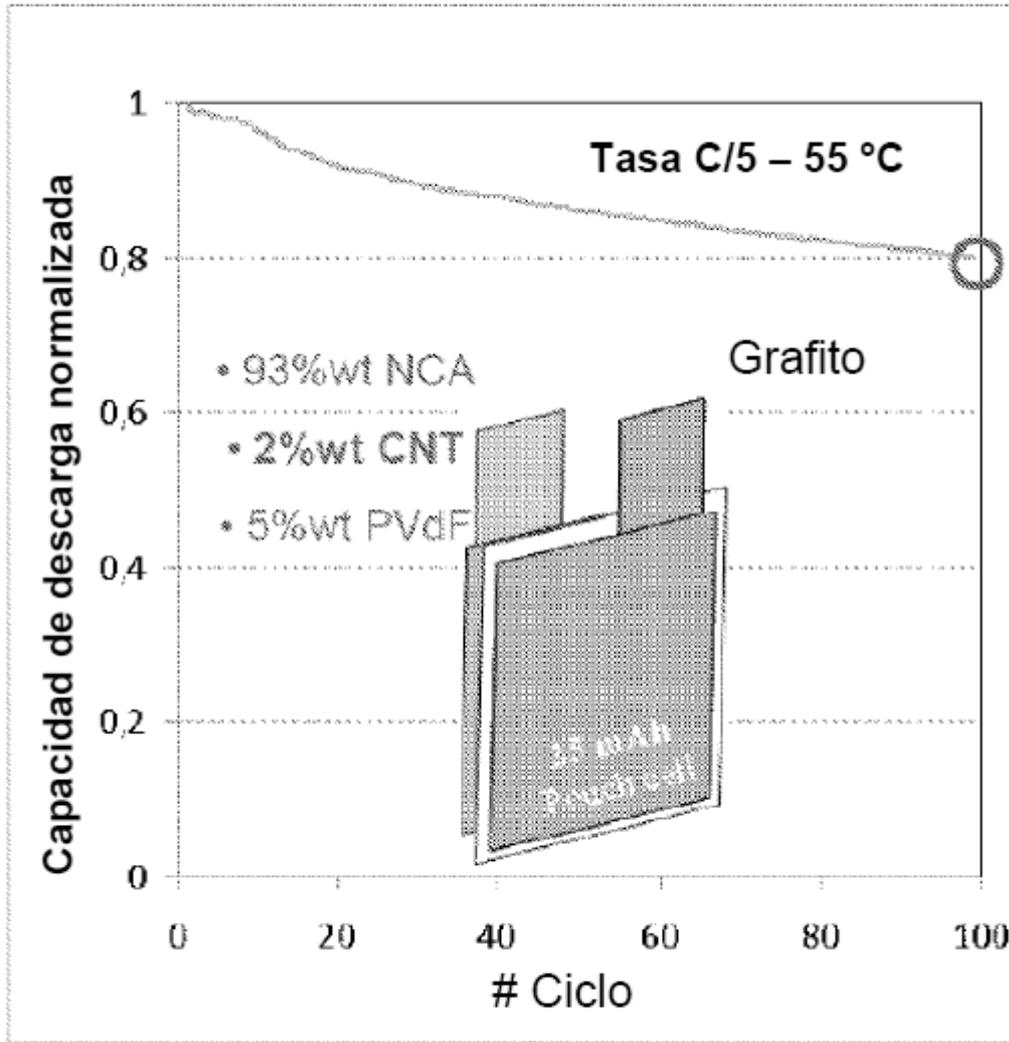


Figura 3

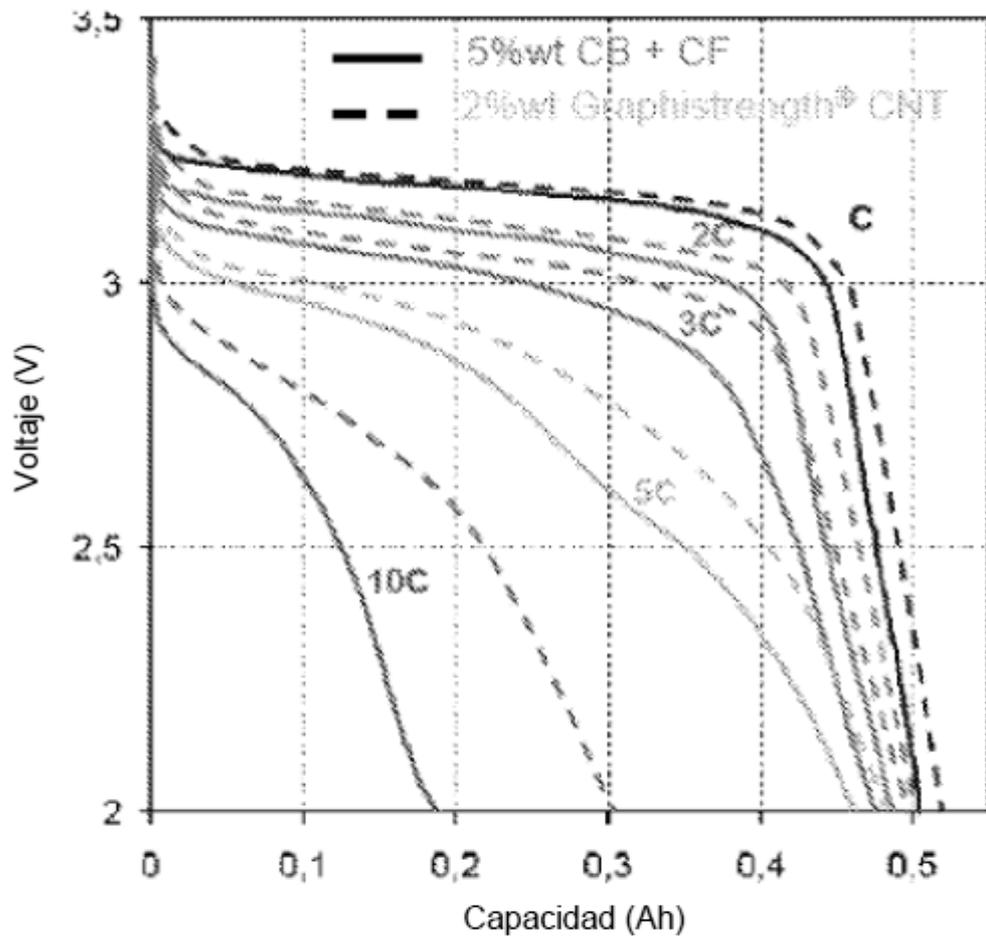


Figura 4